

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

APPLICANT: OLRY Pierre, KAZAKOV Mark, LOISON Sylvie and MARAKHOVSKAYA Marina

TITLE: A METHOD OF OBTAINING A CARBON FIBER FABRIC BY CONTINUOUSLY CARBONIZING
A CELLULOSE FIBER FABRIC

U.S. COMPLETION OF

INTERNATIONAL APPLICATION PCT/FR00/03385 FILED 5 DECEMBER 2000

VERIFICATION OF A TRANSLATION

I, (name and address of translator) Marie-Claude NIEPS of 158, rue de
l'Université, 75007 PARIS - FRANCE hereby declare that:

My name and post office address are as stated above:

That I am knowledgeable in the English Language and the French Language and
that I believe the English translation of the specification, claims, and abstract relating to
International Application PCT/FR00/03385
filed 5 December 2000 is a true and complete translation.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true
and that all statements made on information and belief are believed to be true, and
further that these statements were made with the knowledge that willful false
statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under
Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false
statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.


(signature of translator)

Date 9 JULY 2001

Express Mail Number
EL 751779244 US

09/890695



PCT/FR 00/0

3385
RECD 18 JAN 2001

WIPO

PCT

4

FR 00/3385

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

27 OCT. 2000

Fait à Paris, le

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine Planche'.

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa

N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

REMISE DES PIÈCES		Réserve à l'INPI
DATE	6 DEC 1999	
IEU	75 INPI PARIS	
N° D'ENREGISTREMENT	9915330	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI	6/12/1999	
Vos références pour ce dossier (facultatif) H11685/610-JJJ		

**1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE**

CABINET BEAU DE LOMENIE
158, rue de l'Université
75340 PARIS CEDEX 07

Confirmation d'un dépôt par télécopie N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE	Cochez l'une des 4 cases suivantes		
Demande de brevet	<input checked="" type="checkbox"/>		
Demande de certificat d'utilité	<input type="checkbox"/>		
Demande divisionnaire	<input type="checkbox"/>		
<i>Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale</i>	N°	Date	/ /
	N°	Date	/ /
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>	N°	Date	/ /

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

"Procédé pour l'obtention de tissu en fibres de carbone par carbonisation en continu d'un tissu en fibres cellulosiques"

4 DECLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date / / N°
		Pays ou organisation Date / / N°
		Pays ou organisation Date / / N°
<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
Nom ou dénomination sociale		SOCIETE NATIONALE D'ETUDE ET DE CONSTRUCTION DE MOTEURS D'AVIATION "S.N.E.C.M.A."
Prénoms		
Forme juridique		Société Anonyme
N° SIREN	
Code APE-NAF		2, boulevard du Général Martial Valin
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	75015 PARIS
Pays		France
Nationalité		Française

Réervé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE

LIEU 6 DEC 1999
75 INPI PARIS

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

9915330

DB 540 W /260899

Vos références pour ce dossier :
(facultatif)

H11685/610-JJJ

6 MANDATAIRE

Nom

Prénom

Cabinet ou Société

CABINET BEAU DE LOMENIE

N° de pouvoir permanent et/ou
de lien contractuel

Adresse	Rue	158, rue de l'Université	
---------	-----	--------------------------	--

Code postal et ville

75340

PARIS CEDEX 07

N° de téléphone (facultatif)

01.44.18.89.00

N° de télécopie (facultatif)

01.44.18.04.23

Adresse électronique (facultatif)

7 INVENTEUR (S)

Les inventeurs sont les demandeurs	<input type="checkbox"/> Oui
------------------------------------	------------------------------

Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée

8 RAPPORT DE RECHERCHE

Établissement immédiat ou établissement différé	<input checked="" type="checkbox"/>
--	-------------------------------------

Paiement échelonné de la redevance	Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques
------------------------------------	---

Oui

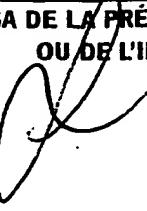
Non

9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	Uniquement pour les personnes physiques
---	---

Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)

Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission
pour cette invention ou indiquer sa référence):

Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	
--	--

10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)	 Jean-Jacques JOLY CPI n° 92-1123	VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 
--	--	--



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa
N° 11235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .1. / 2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)	H11685/610-JJJ		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	9915330		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) "Procédé pour l'obtention de tissu en fibres de carbone par carbonisation en continu d'un tissu en fibres cellulosiques"			
(S) DEMANDEUR(S) : SOCIETE NATIONALE D'ETUDE ET DE CONSTRUCTION DE MOTEURS D'AVIATION "S.N.E.C.M.A."			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1». Si il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		OLRY	
Prénoms		Pierre	
Adresse	Rue	27, rue Edmond Costedoat	
	Code postal et ville	33000	BORDEAUX France
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		KAZAKOV	
Prénoms		Mark	
Adresse	Rue	23-3, rue Bachilovskaya - App. 51	
	Code postal et ville	103287	MOSCOU Fédération de Russie
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LOISON	
Prénoms		Sylvie	
Adresse	Rue	33, route de St Aubin	
	Code postal et ville	33165	ST MEDARD-EN-JALLES France
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Jean-Jacques JOLY - CPI n° 92-1123 CABINET BEAU DE LOMENIE Paris, le 6 décembre 1999	

ÉPARTEMENT DES BREVETS

5 bis, rue de Saint Pétersbourg
5800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2 . / 2 .

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)	H11685/610-JJJ		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	99 15 330		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
<p>"Procédé pour l'obtention de tissu en fibres de carbone par carbonisation en continu d'un tissu en fibres cellulosiques"</p>			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
SOCIETE NATIONALE D'ETUDE ET DE CONSTRUCTION DE MOTEURS D'AVIATION "S.N.E.C.M.A."			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		MARAHOVSKAYA	
Prénoms		Marina	
Adresse	Rue	2-2, rue Abramtsevskaya - App. 72	
	Code postal et ville	MOSCOU	Fédération de Russie
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Jean-Jacques JOLY CPI n° 92-1123 CABINET BEAU DE LOMENIE Paris, le 6 décembre 1999	

5 Domaine de l'invention

L'invention concerne la fabrication de tissus en fibres de carbone à partir de tissus en fibres en matériau cellulosique précurseur du carbone.

10 L'invention vise plus particulièrement, mais non exclusivement, la fabrication de tissu en fibres de carbone par carbonisation d'un tissu en fibres de viscose, notamment en fibres de rayonne.

Arrière-plan de l'invention

Les fibres de carbone à précurseur cellulosique présentent généralement une structure poreuse formée de carbone turbostratique très désorganisé, cette structure étant en outre très désorientée par rapport à la direction axiale des fibres et à leur réseau de pores.

20 Ces caractéristiques confèrent aux fibres de carbone une faible conductivité thermique, ce qui les rend particulièrement aptes à la formation de revêtements de protection thermique, tels que des revêtements ablatifs pour des chambres de combustion et tuyères de propulseurs.

25 D'autres applications ont été envisagées pour les tissus en fibres de carbone à précurseur cellulosique, notamment la réalisation de résistances chauffantes, la réalisation d'électrodes de batteries ou de supports de catalyseurs, ou la formation de tissus activés utilisés comme matériaux adsorbants.

30 Des procédés d'obtention de tissus en fibres de carbone à précurseur cellulosique sont connus. On pourra se référer notamment aux brevets US 3 053 775, US 3 107 152, US 3 305 315 et US 3 663 173.

35 Un procédé couramment utilisé consiste à réaliser une carbonisation directe d'un tissu en fibres cellulosiques, notamment un tissu de viscose. Le tissu est mis sous forme d'un écheveau d'une longueur d'une à plusieurs centaines de mètres. Il est précarbonisé jusqu'à une température d'environ 400°C. La précarbonisation est réalisée dans un conteneur de préférence sous atmosphère neutre, par exemple

avec balayage par de l'azote. Les effluents provenant de la décomposition de la cellulose sont aspirés et brûlés dans une torchère.

5 La montée en température est très lente, pour respecter la cinétique de décomposition de la cellulose, afin d'obtenir un rendement correct en carbone, et pour éviter un emballement de la réaction de décomposition, qui est exothermique, un tel emballement pouvant anéantir les propriétés mécaniques des fibres de carbone obtenues. A titre d'exemple, pour un échêneau de 100 mètres, la précarbonisation peut durer jusqu'à 15 jours, ce qui est extrêmement long.

10 La phase de pré-carbonisation est suivie par un traitement thermique à une température d'environ 1200°C pendant environ 1 à 2 min. Un traitement final à haute température, pouvant par exemple atteindre 2800°C, peut être effectué pour augmenter la conductibilité du carbone et fermer sa porosité.

15 Un procédé et une installation permettant d'obtenir un tissu en fibres de carbone par carbonisation en continu d'un tissu en fibres cellulosiques, avec une durée de traitement thermique beaucoup moins longue, sont décrits dans les brevets RU 2 005 829, RU 2 045 472 et RU 2 047 674.

20 Le tissu précurseur, par exemple en fibres de viscose technique, est imprégné par un composé organosilicié ayant pour effet de conserver de bonnes propriétés mécaniques pour le tissu en fibres de carbone obtenu. Le composé organosilicié est choisi parmi les composés du groupe des polydiméthylphénylallylsilanes, polysiloxanes, polyméthylsiloxanes, polysilazanes, polyalumino-organosiloxanes.

25 Le tissu imprégné est soumis à un traitement thermique en continu sous air à une température comprise entre 100°C et 300°C, plus particulièrement entre 100°C et 150°C, pour provoquer une relaxation des contraintes qui existent dans les fibres cellulosiques et éliminer l'eau adsorbée par les fibres.

30 La carbonisation est ensuite réalisée sur le tissu défilant en continu dans une enceinte sous atmosphère inerte, en élevant la température progressivement jusqu'à 300°C à 600°C. Un traitement à haute température, au maximum jusqu'à 2800°C sous atmosphère inerte, est ensuite réalisé.

Lors de la carbonisation, les effluents gazeux de pyrolyse de la cellulose sont aspirés et brûlés en torchère, les moyens d'aspiration étant localisés au niveau de l'enceinte où se produit le maximum de dégradation de la cellulose.

5 Ce procédé permet d'obtenir des propriétés mécaniques satisfaisantes pour les fibres de carbone, mais conduit à des déformations du tissu obtenu, telles que désorganisation du tissage et embuvage.

10 De telles déformations ne sont pas acceptables, notamment lorsque le tissu doit être utilisé pour la réalisation de préformes de pièces en matériau composite, car elles entraînent une hétérogénéité de répartition des fibres dans la préforme, ce qui affecte la tenue des pièces en matériau composite renforcées par ces tissus.

Objet et résumé de l'invention

15 L'invention a pour but d'éviter ces inconvénients en proposant un procédé d'obtention de tissu en fibres de carbone, par carbonisation de tissu en fibres cellulosiques, grâce auquel un tissu en fibres de carbone obtenu ne présente pas de déformation sensible.

20 Ce but est atteint grâce à un procédé selon lequel on soumet un tissu défilant en continu dans une chambre de carbonisation à un traitement thermique comprenant :

25 - une phase initiale pour amener la température du tissu à une valeur comprise entre 250°C et 350°C, la phase initiale comprenant une montée en température à une première vitesse moyenne comprise entre 10°C/min et 60°C/min,

30 - une phase intermédiaire pour éléver la température du tissu jusqu'à une valeur comprise entre 350°C et 500°C, la phase intermédiaire comprenant une montée en température à une deuxième vitesse moyenne inférieure à la première et comprise entre 2°C/min et 10°C/min, et

35 - une phase finale pour éléver la température du tissu jusqu'à une valeur comprise entre 500°C et 750°C, la phase finale comprenant une montée en température à une troisième vitesse moyenne supérieure à la deuxième et comprise entre 5°C/min et 40°C/min.

Le choix de ce profil particulier de température lors de la carbonisation répond au souci de rechercher le meilleur compromis entre

la qualité de la carbonisation, de laquelle dépend notamment la tenue mécanique des fibres, la qualité d'aspect du tissu, c'est-à-dire l'absence d'embuvage notable et le respect de la géométrie chaîne/trame, et le maintien des coûts de production à un niveau acceptable.

5 Lors de sa carbonisation, un fil en fibres cellulosiques subit un retrait important. Celui-ci peut atteindre 30 à 40 % lorsque le fil est libre de toute tension.

10 Dans le cas d'un tissu subissant un processus de carbonisation en continu, le retrait des fils de trame est pratiquement libre et atteint donc quasiment la valeur maximale.

15 Le retrait des fils de trame entre l'entrée et la sortie de la chambre impose une convergence (rapprochement progressif) des fils de chaîne. Une situation favorable à l'obtention d'un tissu en fibres de carbone sans embuvage excessif et sans déformation de géométrie serait celle où, le long du trajet dans la chambre, le retrait affecte sensiblement de la même façon les fils de trame et les fils de chaîne.

20 Toutefois, alors que chaque fil de trame est en isothermie, les fils de chaîne qui s'étendent parallèlement à la direction de défilement du tissu dans la chambre ne sont pas en isothermie. La température à laquelle un même fil de chaîne est exposée varie entre sa portion exposée à la température la plus basse, avant entrée dans la chambre et la portion exposée à la température la plus élevée, à l'autre extrémité de la chambre.

25 En outre, alors que le retrait des fils de trame est pratiquement libre, celui des fils de chaîne reste plus ou moins légèrement inférieur à la valeur maximale possible en raison de la tension exercée inévitablement sur les fils de chaîne par les moyens de support et d'entraînement du tissu en défilement continu.

30 Le profil de température selon le procédé de l'invention vise à répondre à un premier souci, qui est d'induire sur les fils de trame un retrait permettant de respecter la géométrie du tissu lors de son retrait pour éviter l'embuvage ou la désorganisation du tissu. C'est ainsi que, dans une phase initiale après entrée du tissu dans l'enceinte, l'élévation de température est relativement rapide, pour imposer un retrait précoce
35 aux fils de trame.

Le profil de température vise aussi à répondre à un deuxième souci, qui est d'obtenir une bonne qualité mécanique de fils de carbone résultant de la carbonisation. C'est ainsi que, dans une phase intermédiaire, où se produit l'essentiel de la décomposition de la cellulose,

5 l'élévation de température est plus lente pour respecter au mieux la cinétique de décomposition. Le choix d'une vitesse moyenne de montée en température comprise entre 2°C et 10°C permet de répondre à ce souci de façon satisfaisante, sans imposer une longueur de trajet excessive au tissu.

10 La phase finale de carbonisation, qui vise essentiellement à conférer au carbone la structure désirée, peut être conduite avec à nouveau une élévation de température plus rapide, l'essentiel du retrait en chaîne et en trame ayant été observé, afin de réduire la durée totale de la carbonisation, donc les coûts de production.

15 Selon une particularité du procédé, on fait défiler le tissu dans la chambre de carbonisation à travers des zones successives dans chacune desquelles règne une température contrôlée.

20 Selon une autre particularité du procédé, le temps de séjour du tissu dans la chambre est compris entre 20 min et 2 h. La carbonisation est donc extrêmement rapide.

25 Selon encore un autre particularité du procédé, on soumet le tissu, avant carbonisation, à un traitement de relaxation à une température comprise entre 100°C et 250°C, de préférence sous air et pendant une durée par exemple comprise entre 15 min et 3 h.

Brève description des dessins

D'autres particularités et avantages de l'invention ressortiront à la lecture de la description, faite ci-après à titre indicatif mais non limitatif, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

30 - la figure 1 est une vue très schématique en coupe longitudinale d'une installation de carbonisation en continu pour l'obtention de tissus en fibres de carbone ;

- la figure 2 est une vue en coupe transversale selon le plan II-II de la figure 1 ;

- la figure 3 illustre une plage de profil thermique d'un tissu à l'intérieur d'une chambre de carbonisation selon un procédé conforme à l'invention ; et
- 5 - la figure 4 montre un tissu obtenu par mise en oeuvre d'un procédé autre que celui de l'invention.

Description détaillée de modes de réalisation de l'invention

Une installation de carbonisation en continu d'un tissu en fibres cellulosiques est montrée très schématiquement sur la figure 1.

- 10 La carbonisation est effectuée sur un tissu T en fibres cellulosiques, par exemple en fibres de viscose technique, auquel a été ajouté un composé organosilicié qui agit, lors de la décomposition de la cellulose, pour que les fibres de carbone obtenues conservent de bonnes propriétés mécaniques.
- 15 A cet effet, le tissu de viscose T, à l'état sec et débarrassé de tout ensimage, est imprégné par passage dans un bain contenant ledit composé organosilicié en solution. Comme indiqué plus haut, le composé organosilicié peut être choisi parmi des polysiloxanes. De préférence, on utilise un polysiloxane choisi dans les familles définies dans les demandes de brevet français déposées simultanément avec la présente demande, et par la même déposante, intitulées "carbonisation de matériaux fibreux cellulosiques en présence d'un composé organosilicié", et dont les contenus sont incorporés ici par référence, ces familles étant :
- 20 - celle des polyhydrosiloxanes, cycliques, linéaires ou ramifiés, substitués par des groupes méthyles et/ou phényles, dont la masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre 250 et 10 000, avantageusement entre 2 500 et 5 000 ; et
- 25 - celle des oligomères et résines, réticulés, cycliques ou ramifiés, qui présentent une masse moléculaire en nombre comprise entre 500 et 10 000 et qui sont constitués de motifs de formule SiO_4 (dits motifs Q₄) et de motifs de formule $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$ dans laquelle :
- 30

- x, y et z sont des nombres entiers, tels que
 $x + y + z = 4$ et $1 \leq x \leq 3$
 $0 \leq y \leq 3$
 $0 \leq z \leq 3$;
- 5 . R représente l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, des R différents étant susceptibles d'intervenir dans un même motif, lorsque $y \geq 2$;
- 10 . R' représente, indépendamment de R , l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, des R' différents étant susceptibles d'intervenir dans un même motif, lorsque $z \geq 2$;
- étant entendu que : . pour les oligomères qui présentent une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à 1 000, on a $z \neq 0$, dans ladite formule $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$; et
- 15 . pour les résines qui présentent une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000, on a $y \neq 0$, dans ladite formule $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$.
- 20 En particulier, le composé organosilicié peut être une résine siloxane, constituée de motifs de formule SiO_4 (dits motifs Q_4), de motifs de formule $\text{SiO}_3\text{-OH}$ (dits motifs Q_3) et de motifs de formule O-Si-R_3 (dits motifs M), avantageusement constituée de n_1 motifs Q_4 , n_2 motifs Q_3 et n_3 motifs M , avec $2 \leq n_1 \leq 70$, $3 \leq n_2 \leq 50$ et $3 \leq n_3 \leq 50$ et présentant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 2 500 et 5 000.
- 25 Le composé organosilicié peut aussi être choisi parmi les oligomères d'un silicate organique partiellement hydrolysé, avantageusement choisi parmi les oligomères d'un silicate d'alkyle partiellement hydrolysé, et de préférence choisi parmi les oligomères du silicate d'éthyle partiellement hydrolysé.
- 30 L'imprégnation est réalisée en faisant défiler le tissu T dans un bac 10 contenant le composé organosilicié choisi, en solution dans un solvant tel qu'un solvant chloré (tétrachloréthylène par exemple) ou de l'acétone. L'imprégnation du tissu peut être réalisée par passage dans un bain (comme illustré) et/ou par projection de la solution de composé organosilicié sur les faces du tissu. En sortie du bac 10, le tissu imprégné

est exprimé par passage entre des rouleaux 12 afin de laisser subsister une quantité contrôlée de composé.

Le tissu imprégné est ensuite admis dans un séchoir 14 afin d'éliminer le solvant. Le séchage est réalisé par exemple par courant d'air

5 chaud à contre-courant du tissu défilant sur des embarrages 16.

Le tissu imprégné et séché est prêt à être carbonisé. Il peut être provisoirement stocké, par exemple par bambannage dans un conteneur ou être admis directement en continu au poste de carbonisation 18 proprement dit.

10 On notera que le tissu pourra avoir été aussi imprégné d'au moins un additif minéral, acide ou base de Lewis, par exemple choisi parmi les halogénures, sulfates et phosphates d'ammonium, de sodium, l'urée et leurs mélanges et consiste avantageusement en le chlorure d'ammonium (NH_4Cl) ou le phosphate diammonique $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$.

15 La carbonisation comprend un traitement thermique modéré de séchage et de relaxation du tissu suivi du passage dans un four où la carbonisation est effectivement réalisée.

Le traitement de relaxation est effectué par admission du tissu dans une enceinte 20 à la pression atmosphérique et sous air ambiant. La

20 température dans l'enceinte 20 est régulée à une valeur comprise entre 100°C et 250°C, par exemple environ 130°C. Le temps de séjour dans l'enceinte 20 est de préférence compris entre 15 min et 3 h. La longueur du trajet du tissu dans l'enceinte, avec passage sur des rouleaux de renvoi 22, est choisie pour obtenir le temps de séjour désiré en fonction

25 de la vitesse de défilement du tissu. Le traitement thermique de relaxation permet un relâchement des contraintes internes des fibres cellulosiques, et une élimination de l'eau adsorbée par le tissu.

La carbonisation est ensuite réalisée par admission du tissu dans une enceinte 30 renfermant une chambre de carbonisation 40.

30 L'admission du tissu de fibres cellulosiques dans la chambre 40, à une extrémité de celle-ci, et l'extraction du tissu de fibres de carbone hors de la chambre 40, à l'autre extrémité de celle-ci, sont réalisées à travers des boîtes d'étanchéité 50, 52. A son entrée dans la boîte 50, le tissu est revenu sensiblement à la température ambiante.

35 Dans l'exemple illustré, la chambre de carbonisation est une chambre allongée dans laquelle le tissu suit un trajet rectiligne horizontal.

D'autres configurations de la chambre de carbonisation pourront être envisagées, par exemple une chambre avec plusieurs parties adjacentes consécutives horizontales ou verticales dans lesquelles le tissu est guidé par des rouleaux de renvoi.

- 5 La chambre 40 est délimitée par des parois horizontales inférieure 42a et supérieure 42b, et des parois latérales verticales 42c, 42d, par exemple en graphite. La chambre 40 est entourée par une enceinte 30. A l'intérieur de l'enceinte 30, des résistances électriques de chauffage 34 sont disposées, à proximité des faces externes des parois
10. 42a, 42b.

L'intérieur de la chambre 40 est maintenu sous atmosphère neutre, par exemple sous azote injecté par des canalisations 36 respectivement à proximité de l'entrée et de la sortie de la chambre. Des produits de décomposition de la cellulose, lors de sa carbonisation, sont
15 extraits de la chambre à travers une ou plusieurs cheminées 38. La ou les cheminées d'extraction sont placées à un niveau du four où se produit principalement la décomposition de la cellulose. Les produits extraits peuvent être brûlés en torchère (non représentée).

Les boîtes d'étanchéité 50, 52 évitent un accès à l'intérieur de
20 la chambre 40 par l'air ambiant, ce qui aurait pour effet de perturber la circulation des gaz à l'intérieur de la chambre 40 et d'oxyder le tissu carbonisé. Les boîtes d'étanchéité 50, 52 évitent aussi une fuite polluante de produits de décomposition de la cellulose dans le bâtiment abritant l'enceinte 30. On utilise avantageusement, au moins pour la boîte
25 d'étanchéité d'entrée 50, une combinaison d'étanchéité statique par boudin gonflable venant au contact du tissu avec un minimum de frottement, et d'étanchéité dynamique par barrière formée par injection de gaz neutre. Un mode de réalisation d'une telle boîte d'étanchéité est décrit dans la demande de brevet français déposée simultanément avec la
30 présente demande et par la même déposante, intitulée "boîte d'étanchéité pour une enceinte de traitement en continu de produit mince en bande, notamment pour four de carbonisation en continu de substrats fibreux", et dont le contenu est incorporé ici par référence.

En coupe transversale, la chambre de carbonisation 40
35 présente un profil rectangulaire allongé (figure 2). Entre l'entrée et la sortie de la chambre 40, le tissu traverse une succession de zones adjacentes

séparées les unes des autres par des parois transversales 44a, 44b. Les parois 44a, par exemple en graphite, se raccordent aux parois supérieure et latérales de la chambre 4, tandis que les parois 44b, par exemple également en graphite, se raccordent aux parois inférieure et latérales de 5 la chambre 40. Les extrémités se faisant face des parois 44a et 44b délimitent entre elles une fente 46 pour le passage du tissu.

Le partage de la chambre 40 en plusieurs zones consécutives 40₁, 40₂, 40₃, ... permet de définir différentes zones de température entre l'entrée et la sortie de la chambre 40. Dans chaque zone, la température 10 est régulée à une valeur de consigne prédéterminée. A cet effet, les courants dans les résistances 34 sont régulés par un circuit de commande 46 à partir d'informations fournies par des sondes de température 48 disposées dans les différentes zones 40₁, 40₂, 40₃,

Selon l'invention, les températures dans les différentes zones 15 de la chambre de carbonisation sont déterminées, ainsi que la vitesse de défilement du tissu, fonction de la longueur desdites zones, pour que le traitement thermique appliqué au tissu comprenne :

- une phase initiale au cours de laquelle la température du tissu est amenée à une valeur comprise entre 250°C et 350°C, avec une montée en température du tissu à une première vitesse en moyenne comprise entre 10°C/min et 60°C/min,

- une phase intermédiaire au cours de laquelle la température du tissu est amenée jusqu'à une valeur comprise entre 350°C et 500°C, avec une montée en température du tissu à une deuxième vitesse en moyenne inférieure à la première et comprise entre 2°C/min et 10°C/min, et

- une phase finale au cours de laquelle la température du tissu est amenée à une valeur comprise entre 500°C et 750°C, la phase finale comprenant une montée en température à une troisième vitesse en moyenne supérieure à la deuxième et comprise entre 5°C/min et 40°C/min.

La plage correspondante de profil thermique du tissu est illustrée par la figure 3 en traits pleins. Sur cette figure 3, la courbe C en traits mixtes illustre un profil "typique".

35 La phase initiale vise à imposer un retrait précoce de la trame du tissu afin que celle-ci s'adapte à la géométrie des fils de chaîne. En

effet, alors que les fils de trame s'échauffent progressivement après leur entrée dans la chambre de combustion, la portion de chaque fil de chaîne pénétrant dans la chambre est influencée par la partie située en aval exposée à une température plus élevée. Le fait d'imposer un échauffement rapide dès l'entrée dans la chambre 40 permet à la trame de "suivre" le retrait du tissu et d'éviter l'apparition de défauts géométriques dans le tissu.

C'est pourquoi une vitesse de montée en température relativement rapide est choisie. Elle est en moyenne comprise entre 10°C/min et 60°C/min, de préférence entre 10°C/min et 40°C/min. La vitesse de montée en température pourra être plus élevée au début de la phase initiale qu'à la fin de celle-ci.

La température du tissu en fin de phase initiale est comprise entre 250°C et 350°C, de préférence entre 270°C et 300°C.

La phase intermédiaire est celle où se produit l'essentiel de la décomposition de la cellulose. Afin de conserver aux fibres une bonne tenue mécanique, cette décomposition doit être contrôlée, c'est-à-dire se produire avec une vitesse modérée de montée en température. En moyenne, cette vitesse est comprise entre 2°C/min et 10°C/min, de préférence entre 4°C/min et 6°C/min, étant noté qu'une trop faible vitesse deviendrait pénalisante au plan économique.

La température du tissu en fin de phase intermédiaire est comprise entre 400°C et 450°C. Cette température est celle à laquelle l'essentiel de la décomposition de la cellule est réalisé.

La phase finale est celle où la carbonisation des fibres est achevée jusqu'à obtention de la structure de carbone souhaitée.

La température du tissu en fin de phase finale est comprise entre 500°C et 750°C, par exemple comprise entre 550°C et 650°C pour atteindre un stade de carbonisation suffisamment avancé.

Lors de la phase finale, la montée en température peut être plus rapide que dans la phase intermédiaire, puisque la décomposition de cellulose a été pour l'essentiel réalisée. En outre, les contraintes liées à des retraits différentiels entre chaîne et trame sont moindres puisque l'essentiel du retrait s'est produit tant en chaîne qu'en trame. La vitesse moyenne de montée en température est choisie entre 5°C/min et 40°C/min, par exemple entre 25°C/min et 30°C/min.

- Un profil thermique souhaité pour le tissu dans la chambre de carbonisation 40 est susceptible d'être reproduit avec d'autant plus de précision que le nombre de zones dans la chambre 40 est élevé, avec contrôle individuel de la température dans chaque zone. En pratique, le 5 nombre de zones est au minimum égal à 3, de préférence au minimum égal à 6.

En sortie de la boîte d'étanchéité 52, le tissu passe entre des rouleaux d'appel 54 avant d'être stocké par exemple sous forme d'une bobine 56. Les rouleaux d'appel sont associés à des moyens 10 d'entraînement (non représentés) pour commander le défilement du tissu à la vitesse souhaitée. On notera qu'en raison du retrait des fils de chaîne lors de la carbonisation, la vitesse d'entrée du tissu dans la chambre 40 est supérieure à la vitesse de sortie.

Le temps de séjour du tissu dans la chambre 40 est compris 15 entre 20 min et 2 h.

Un traitement thermique à température élevée peut être réalisé sur le tissu carbonisé issu de la chambre 40. Ce traitement thermique est effectué en continu par passage du tissu dans un four 60. Ce traitement thermique vise à réaliser une structuration des fibres de carbone. Il est 20 effectué à une température supérieure à 1 000°C, pouvant aller jusqu'à 2 800°C, sous une atmosphère neutre, par exemple sous azote. Le temps de séjour du tissu dans le four 60 est de préférence compris entre 1 min et 10 min, par exemple environ 2 min. Le tissu est repris de la bobine 56 et est stocké, en sortie du four 60, sur une bobine 62, en étant appelé par 25 des rouleaux 64.

Le tissu de carbone directement issu de la chambre 40 peut aussi être oxydé de façon ménagée par exposition à de la vapeur d'eau ou à du dioxyde de carbone, dans des conditions bien connues par ailleurs pour obtenir du tissu de carbone activé, sans traitement thermique 30 à température élevée.

Exemple 1

On utilise une installation de carbonisation avec une chambre partagée en 8 zones 40₁ à 40₈ d'égales longueurs.

Différentes bandes d'un même tissu de rayonne technique 35 constitué de fils de 3 600 dtex avec 11 fils/cm en chaîne et en trame ont

étaient carbonisées dans cette installation après avoir subi une imprégnation par un composé organosilicié constitué par une résine polyhydrométhylsiloxane commercialisée par la société française Rhodia Silicones sous la référence "RHODORSIL RTV 141 B", et un traitement de séchage et relaxation à 170°C pendant 90 min.

Différentes températures régulées dans les zones du four et différentes vitesses de défilement ont été choisies de sorte que les températures et les vitesses de montée en température du tissu dans les différentes zones de la chambre de carbonisation 40 se situent dans les plages indiquées dans le tableau ci-dessous. Les limites de température sont représentées par des courbes en tirets sur la figure 3. Les durées totales de carbonisation étaient comprises entre 30 min et 70 min.

Zone	40 ₁	40 ₂	40 ₃	40 ₄	40 ₅	40 ₆	40 ₇	40 ₈
Temp. (°C)	230 à 300	250 à 330	270 à 340	300 à 360	330 à 410	400 à 510	510 à 600	600 à 700
Vitesse moyenne de montée en temp. (°C/min)	20 à 60	2 à 10	2 à 10	2 à 10	2 à 10	5 à 25	5 à 25	5 à 25

15 Dans ce four, la ou les cheminées d'évacuation des produits de décomposition de la cellulose sont situées entre les zones 40₅ et 40₆.

Dans tous les cas, on observe une absence de plis sur le tissu en sortie de la chambre de carbonisation, grâce au profil thermique conforme à l'invention.

20 Après carbonisation, le tissu a subi un traitement en continu à 1200°C sous azote pendant 90 s.

Des essais de traction ont été effectués sur les différentes bandes de tissu de carbone obtenues. Des valeurs comprises entre 30 et 70 daN/cm en chaîne, et entre 30 et 50 daN/cm en trame ont été mesurées pour un poids de tissu au m² compris entre 310 et 330 g. Au niveau du filament en carbone, cela correspond à une résistance à rupture comprise entre 1000 et 1300 MPa et un module d'Young compris entre 30 et 50 GPa.

Exemple comparatif

Un tissu en fibres de rayonne tel que celui des exemples ci-dessus a été carbonisé en continu.

- A titre de comparaison, un même tissu a été carbonisé dans 5 des conditions semblables à l'exception du profil de carbonisation, la montée en température du tissu ayant été réalisée à une vitesse constante de 7°C/min de la température ambiante à 650°C.

La figure 4 montre l'aspect gaufré du tissu obtenu, dû à un décalage du retrait entre la chaîne et la trame.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention d'un tissu en fibres de carbone par carbonisation en continu d'un tissu en fibres cellulosiques, caractérisé en 5 ce que l'on soumet un tissu défilant en continu dans une chambre de carbonisation à un traitement thermique comprenant :
 - une phase initiale pour amener la température du tissu à une valeur comprise entre 250°C et 350°C, la phase initiale comprenant une montée en température à une première vitesse moyenne comprise entre 10 10°C/min et 60°C/min,
 - une phase intermédiaire pour éléver la température du tissu jusqu'à une valeur comprise entre 350°C et 500°C, la phase intermédiaire comprenant une montée en température à une deuxième vitesse moyenne inférieure à la première et comprise entre 2°C/min et 10°C/min,
15. et
 - une phase finale pour éléver la température du tissu jusqu'à une valeur comprise entre 500°C et 750°C, la phase finale comprenant une montée en température à une troisième vitesse moyenne supérieure à la deuxième et comprise entre 5°C/min et 40°C/min.
20. 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait défiler le tissu dans la chambre à travers des zones successives dans chacune desquelles règne une température contrôlée.
25. 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le temps de séjour du tissu dans la chambre est compris entre 20 min et 2 h.
30. 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'avant carbonisation, on soumet le tissu à un traitement de relaxation à une température comprise entre 100°C et 250°C.
35. 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le traitement de relaxation est effectué sous air.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que le traitement de relaxation est effectué pendant une durée comprise entre 15 min et 3 h.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on soumet le tissu carbonisé à un traitement

thermique à haute température comprise entre 1 000°C et 2 800°C, après passage dans la chambre de carbonisation.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le traitement thermique à haute température est réalisé pendant une durée comprise entre 1 min et 10 min.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on soumet le tissu carbonisé à un traitement d'activation.

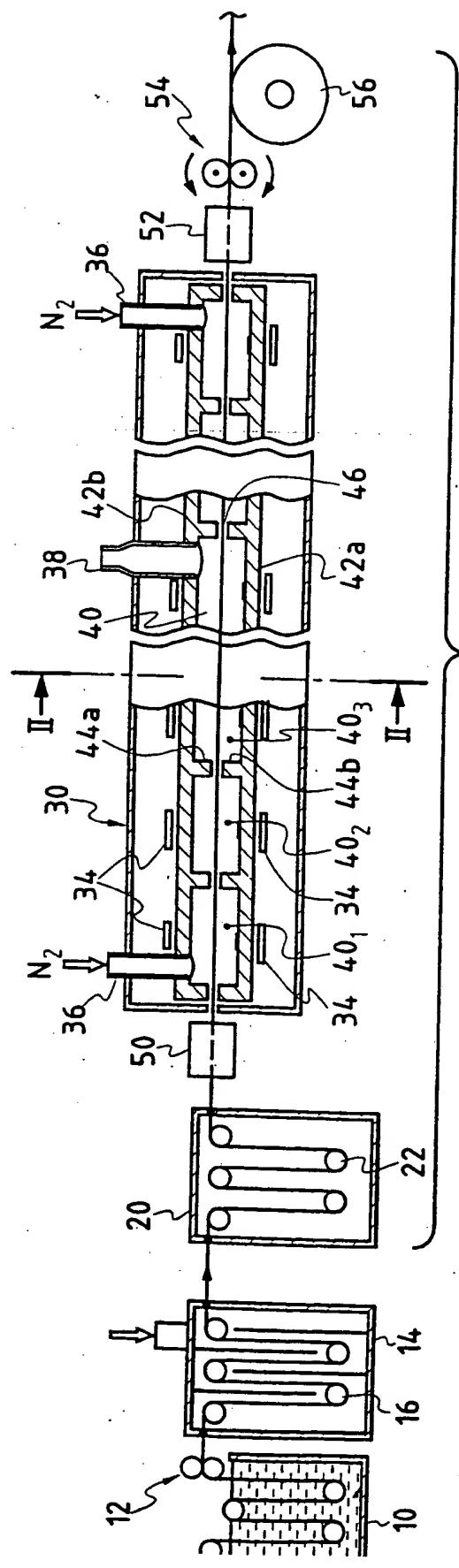
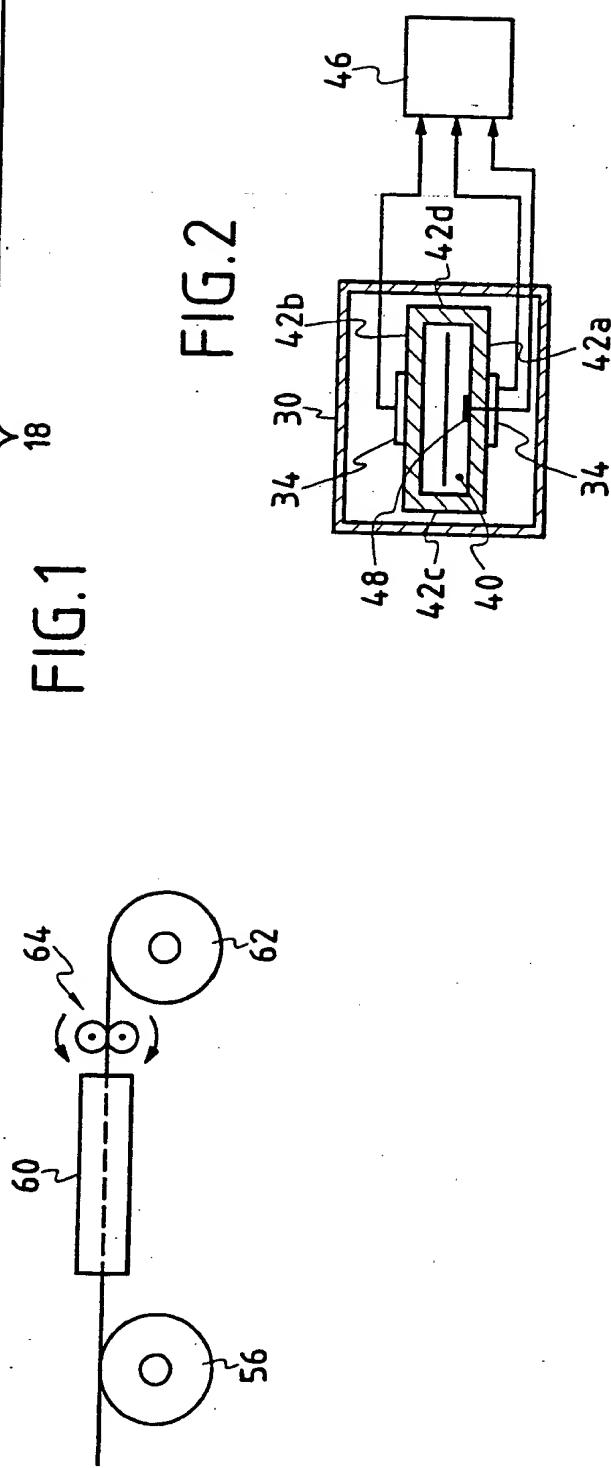


FIG. 2



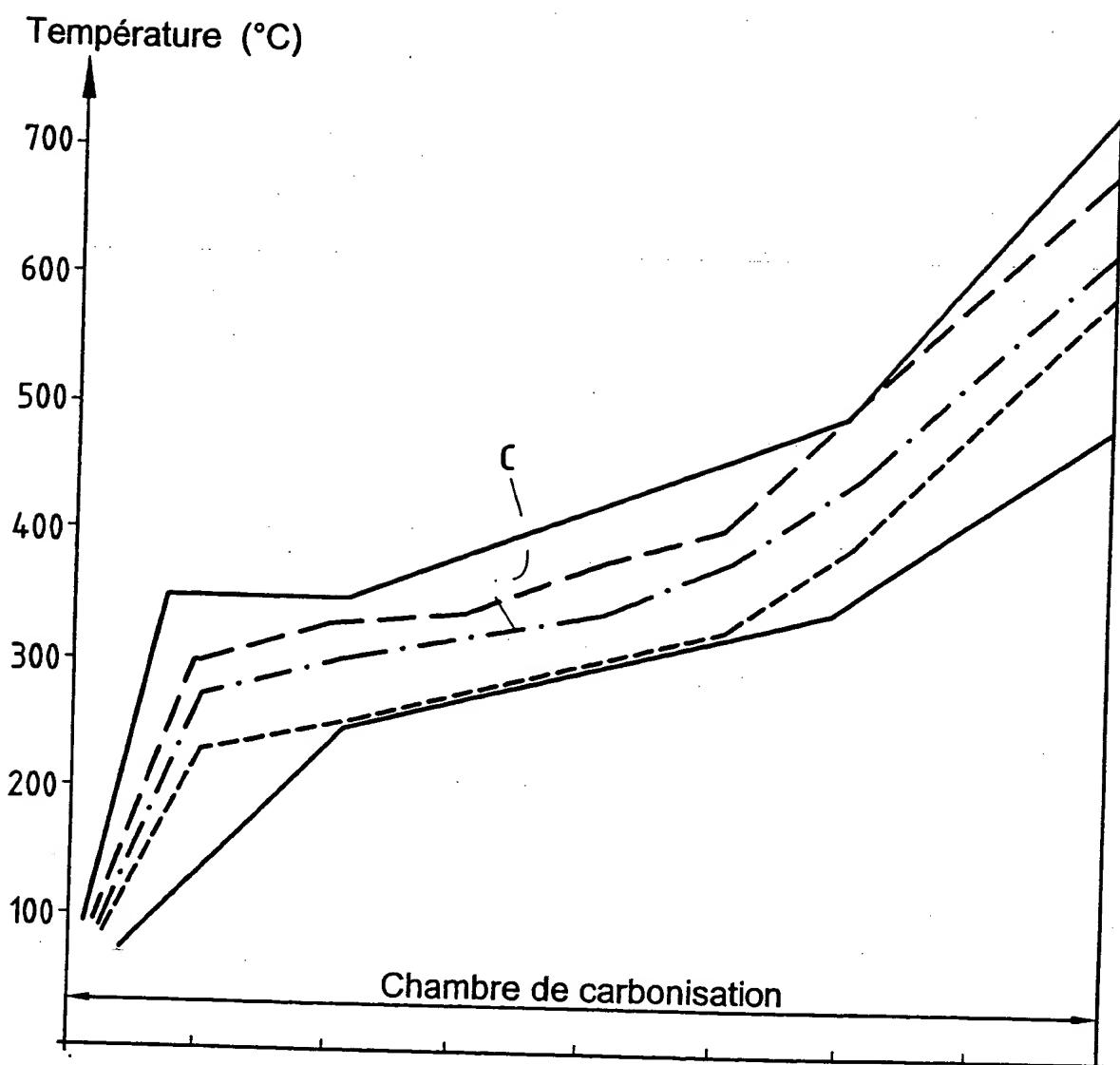


FIG.3

3/3

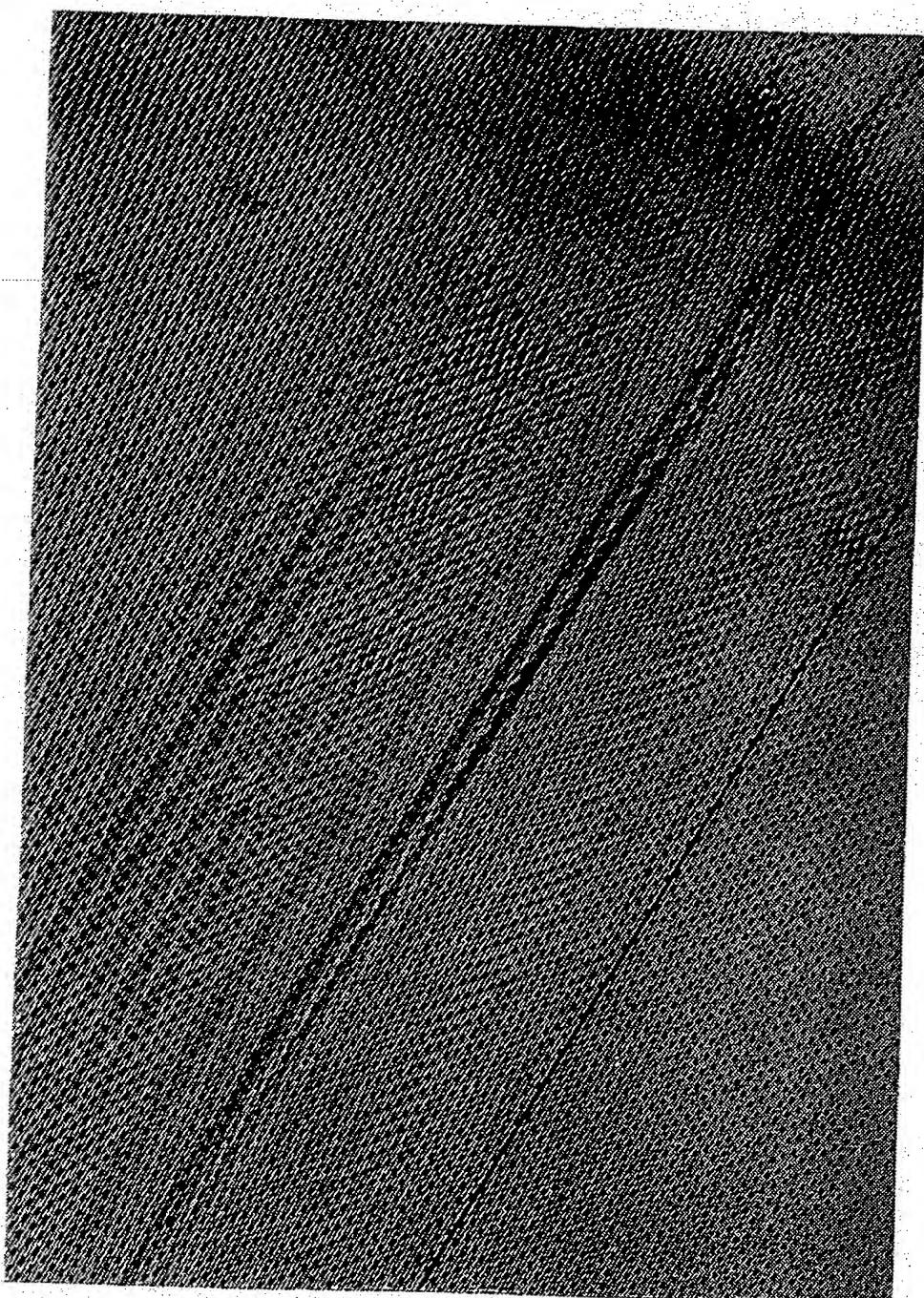


FIG.4